

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

J1036 U.S. PTO  
09/985848



This is to certify that the annexed is a true copy  
of the following application as filed with this Office.

Date of Application : November 9, 2000

Application Number : Japanese Patent Application  
No. 2000-341910

Applicant(s) : BRIDGESTONE CORPORATION

Certified on September 21, 2001

Commissioner,  
Patent Office

Kozo OIKAWA (Sealed)

Certification No. 2001-3087500

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



This is to certify that the annexed is a true copy  
of the following application as filed with this Office.

Date of Application : November 9, 2000

Application Number : Japanese Patent Application  
No. 2000-341910

Applicant(s) : BRIDGESTONE CORPORATION

Certified on September 21, 2001

Commissioner,  
Patent Office Kozo OIKAWA (Sealed)

Certification No. 2001-3087500

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

J1036 U.S. PTO  
09/985848  
11/06/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年11月 9日

出願番号

Application Number:

特願2000-341910

出願人

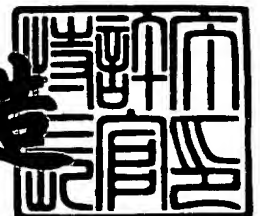
Applicant(s):

株式会社ブリヂストン

2001年 9月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3087500

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P204046  
【提出日】 平成12年11月 9日  
【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿  
【国際特許分類】 B60C 1/00  
【発明の名称】 タイヤ  
【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 東京都東大和市南街 6 - 2 1 - 2

【氏名】 内野 修

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 3 - 6 - 3 0 7

【氏名】 中村 俊

【特許出願人】

【識別番号】 000005278

【氏名又は名称】 株式会社 ブリヂストン

【代理人】

【識別番号】 100072051

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 興作

【選任した代理人】

【識別番号】 100059258

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 暁秀

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074997

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

特2000-341910

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712186

【書類名】 明細書

【発明の名称】 タイヤ

【特許請求の範囲】

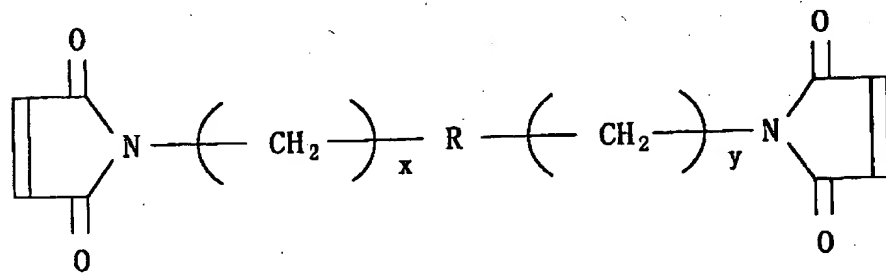
【請求項1】 天然ゴム及びジエン系合成ゴムのうち少なくとも一種からなるゴム成分にビスマレイミドを配合したゴム組成物とスチールコードとからなるゴースチールコード複合体を用いてなるタイヤであって、前記ゴム成分100重量部に対して前記ビスマレイミドを0.1～5重量部配合してなることを特徴とするタイヤ。

【請求項2】 前記ゴム組成物にさらにトランスポリブタジエンを、前記ゴム成分100重量部に対して、0.1～15重量部配合してなることを特徴とする請求項1に記載のタイヤ。

【請求項3】 前記ゴム成分が天然ゴムを50重量%以上含有してなることを特徴とする請求項1または2に記載のタイヤ。

【請求項4】 前記ビスマレイミドが、下記の一般式【化1】で表されるビスマレイミドであることを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載のタイヤ。

【化1】



(式中、Rは炭素数6～18の芳香族基、または炭素数7～24のアルキル芳香族基を表し、xおよびyは0～3のいずれかの整数をそれぞれ独立に表す。)

【請求項5】 前記スチールコードが、周面に、表面の銅濃度が15～45アトムミック%のブラسمめっきを施されたスチールフィラメントの該表面からフィラメント半径方向内側に15nmの深さまでの表層領域に、コバルト原子およびニッケル原子のうち少なくとも1種を含有してなるブラسمめっき付きモノフィラメントスチールコードまたはこれらを撚り合わせてなるマルチフィラメントスチール

コードであることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載のタイヤ。

【請求項 6】 前記表層領域に含有されるコバルト原子およびニッケル原子の総量が 0.1 アトミック % 以上かつ前記表層領域の銅原子含有量以下であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載のタイヤ。

【請求項 7】 前記表層領域に含有されるコバルト原子およびニッケル原子の総量が 0.5 ～ 5.0 アトミック % であることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載のタイヤ。

【請求項 8】 前記表層領域で、酸化物に含まれないコバルト原子およびニッケル原子が、前記表層領域に含有されるコバルト原子およびニッケル原子の総量の 50 アトミック % 以上であることを特徴とする請求項 1 から 7 のいづれか 1 項に記載のタイヤ。

【請求項 9】 前記プラスめっきの平均厚みが  $0.13 \sim 0.30 \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 から 8 のうちいずれか 1 項に記載のタイヤ。

【請求項 10】 前記フィラメントの直径が  $0.40\text{mm}$  以下であることを特徴とする請求項 1 から 9 のうちいずれか 1 項に記載のタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ゴムスチールコード複合体を用いたタイヤに関し、特に、めっき付きスチールコードのコーティングゴムとスチールコードのめっき部分の改良技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

例えば、スチールコードで補強したベルト層にコーティングゴムとして適用されるゴム組成物は、タイヤの耐久性に関与する重要なゴムである。このゴム組成物に求められる性能としては、(1) 硬さ、(2) 低発熱性、(3) スチールコードとの接着性、(4) 耐劣化性などがある。これらのうち、前記(1)の硬さを増加させることは、ベルト層間の剪断歪を抑制して、タイヤの耐久性を向上させるためには有効な手段となる。

【0003】

この硬さを増加させるために、従来より、(a) カーボンプラックなどの充填剤の配合量を増加する、(b) 樹脂などを添加する、(c) 硫黄などの架橋剤の配合量を増加する、(d) 加硫促進剤の配合量を増加する等の方法がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、前記(a)、(b)の充填剤の配合量の増加や樹脂の添加などは、確かに硬さは増加するが、低発熱性が低下し、発熱耐久性が悪化する。

また、前記(c)の硫黄の配合量の増加は、未加硫ゴムの状態で放置した場合、硫黄がブルームし、作業性が著しく低下し、タイヤにできたとしても、ゴムの耐劣化性が低下するため、タイヤの耐久性が低下する場合がある。

【0005】

さらに、前記(d)の加硫促進剤の配合量の増加はある程度までは、作業性、低発熱性、耐劣化性については問題はないが、多過ぎると、スチールコードとの接着性が低下するという問題がある。

そこで、本発明は、ゴム-スチールコード複合体を改良して、耐久性に優れたタイヤを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明者は、鋭意研究の結果、以下の知見を得、本発明を完成するに至った。

すなわち、ビスマレイミドは、天然ゴムなどのポリマー間を、硫黄を介さずに、直接架橋するため、ゴムの低発熱性および耐劣化性を損なうことなく、ゴムの硬さを増加させることができると考えられる。また、ビスマレイミド単独でも効果はあるが、トランスポリブタジエンを共に添加すると、ビスマレイミドによって大きくなる加硫戻りを抑制することができ、硬さ、発熱性が更に改良されることもわかった。さらに、ビスマレイミド単独あるいはビスマレイミドとトランスポリブタジエンとの併用でゴムとスチールコードとの接着性が向上することがわかった。



【0007】

一方、コバルト塩は、ゴムスチールコードの接着において接着プロモーターとして作用するため、接着促進においては必要であるが、同時に、コバルト塩はゴムの耐劣化性を悪化させるという作用も兼ね備える。

そこで、ビスマレイミド単独あるいはビスマレイミドとトランスポリブタジエンとの併用により、コバルト塩の配合量を減らすことを可能とした。

さらに、このゴム組成物に、本発明の新規なスチールコードを組み合わせることにより、接着性をより改良できることがわかった。

【0008】

本発明の構成は以下の通りである。

(1) 天然ゴム及びジエン系合成ゴムのうち少なくとも一種からなるゴム成分にビスマレイミドを配合したゴム組成物とスチールコードとからなるゴムスチールコード複合体を用いてなるタイヤであって、前記ゴム成分100重量部に対して前記ビスマレイミドを0.1～5重量部配合してなることを特徴とする。

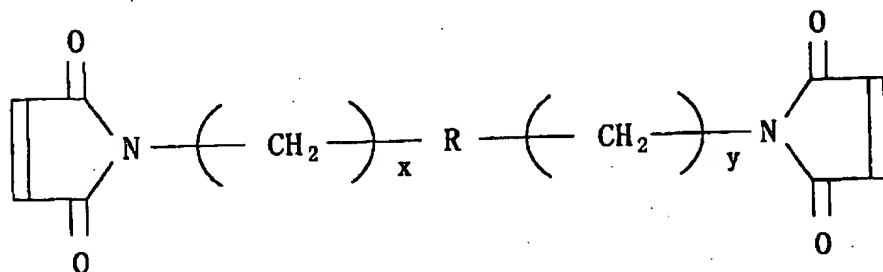
(2) 前記ゴム組成物にさらにトランスポリブタジエンを、前記ゴム成分100重量部に対して、0.1～15重量部配合してなることを特徴とする。

(3) 前記ゴム成分が天然ゴムを50重量%以上含有してなることを特徴とする。

(4) 前記ビスマレイミドが、下記の一般式〔化2〕で表されるビスマレイミドであることを特徴とする。

【0009】

〔化2〕



【0010】

(式中、Rは炭素数6～18の芳香族基、または炭素数7～24のアルキル芳香

族基を表し、 $x$  および  $y$  は 0 ～ 3 のいずれかの整数をそれぞれ独立に表す。)

(5) 前記スチールコードが、周面に、表面の銅濃度が 1 5 ～ 4 5 アトミック%のブラسمめっきを施されたスチールフィラメントの該表面からフィラメント半径方向内側に 1 5 n m の深さまでの表層領域に、コバルト原子およびニッケル原子のうち少なくとも 1 種を含有してなるブラسمめっき付きモノフィラメントスチールコードまたはこれらを撚り合わせてなるマルチフィラメントスチールコードであることを特徴とする。

【0 0 1 1】

(6) 前記表層領域に含有されるコバルト原子およびニッケル原子の総量が 0.1 アトミック%以上かつ前記表層領域の銅原子含有量以下であることを特徴とする。

(7) 前記表層領域に含有されるコバルト原子およびニッケル原子の総量が 0.5 ～ 5.0 アトミック%であることを特徴とする。

(8) 前記表層領域で、酸化物に含まれないコバルト原子およびニッケル原子が、前記表層領域に含有されるコバルト原子およびニッケル原子の総量の 50 アトミック%以上であることを特徴とする。

(9) 前記ブラسمめっきの平均厚みが 0.13 ～ 0.30  $\mu$  m であることを特徴とする。

(10) 前記フィラメントの直径が 0.40 m m 以下であることを特徴とする。

【0 0 1 2】

【発明の実施の形態】

本発明を詳細に説明する。

本発明のタイヤにはスチールコードと特定のゴム組成物（コーティングゴム）とからなるゴム－スチールコード複合体を配設する。

コーティングゴムのゴム成分は、天然ゴムとジエン系合成ゴムのうち少なくとも 1 種からなるが、天然ゴムを 5 0 重量%以上含有することが好ましい。5 0 重量%未満では、接着特性およびゴム破壊特性の低下を招くことがあるからである。また、ゴム成分の残部をなす合成ゴムとしては、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンゴム（BR）、ブチルゴム（IIR）、ハロゲン化ブチルゴム（X-IIR）、好ましくは、臭素化ブチルゴム（Br-IIR）、パラメ

チルスチレン基を有するブチルゴム（具体的には、イソブチレンとp-ハロゲン化メチルスチレンとの共重合体等）、エチレン・プロピレン・ジエンゴム（EPDM）、イソプレンゴム（IR）等が挙げられる。

## 【0013】

SBRの場合、ブタジエン部分のビニル結合含量が35～85%であり、かつ結合スチレン量が30重量%以下である溶液重合SBRであると好ましいが、これは、前記ビニル結合量を35%以上とすることにより、ゴムの耐熱老化性が改良でき、85%以下とすることにより、ゴムの破壊特性を維持できるからである。また、結合スチレン量を30重量%以下とすることにより、接着性の低下を抑制することができる。

## 【0014】

本発明において、ビスマレイミドの配合量は、ビスマレイミド単独、ビスマレイミドとトランスポリブタジエンの併用の場合共に、ゴム成分100重量部あたり0.1重量部から5重量部である。0.1重量部未満では配合効果を発揮せず、5重量部より多いと、加硫戻りが大きくなり、発熱性が悪化する。

本発明で好適に使用できるビスマレイミドとしては、N, N' - 1, 2-フェニレンジマレイミド、N, N' - 1, 3-フェニレンジマレイミド、N, N' - 1, 4-フェニレンジマレイミド、N, N' - (4, 4'-ジフェニルメタン)ビスマレイミド、2, 2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン等を例示でき、特に好ましいのは、N, N' - (4, 4'-ジフェニルメタン)ビスマレイミドである。ゴム組成物中に、これらを1種以上含むことができる。

なお、ビスマレイミドの一般式中、xまたはyが4以上では、分子量が大きくなり、配合量の割に、目的とする動的貯蔵弾性率の増加効果が得られないため好ましくない。

## 【0015】

本発明のタイヤに用いるゴム組成物には、耐破壊特性をさらに向上させるために、トランスポリブタジエンを配合することが好ましい。トランスポリブタジエンとしては、トランス結合含量が82%～98%であることが好ましく、効果の

点から 86%~98% がさらに好ましい。また、その重量平均分子量が 30,000~200,000 であるときに、未加硫時の加工性を改良できると共に、加硫ゴムの耐破壊特性も維持することができる。トランスポリブタジエンの配合量はゴム成分との相溶性、加硫ゴムの耐破壊特性などの観点から、ゴム成分 100 重量部あたり 0.1 重量部~15 重量部であることが好ましい。さらには、3 重量部~15 重量部、特には 4 重量部~12 重量部配合したときにその効果が大きい。

## 【0016】

本発明におけるゴム組成物には、上記成分の他、必要に応じて、ゴム工業で通常使用されている補強性充填剤、シランカップリング剤、加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤、老化防止剤、プロセス油、亜鉛華 (ZnO)、ステアリン酸等を適宜配合することができる。

## 【0017】

以下、本発明のプラスめっき付きスチールコードについて説明する。

さて、本発明者は、フィラメントの周面に施したプラスめっきについて、めっき表面からその深さ方向における成分組成と初期接着性との関係を明らかにするため、通常使用しているプラスめっきフィラメントへ Co イオン注入を行って、接着促進剤を減量もしくは無添加とした被覆ゴムとの接着性を検討した。すなわち、イオンプラントーションの技術を用いて、イオン注入時間とプラスめっき表面の Co 含有量との関係、及び例えば図 1 に示すイオン化率と Co 含有量の深さ方向分布との関係を、予め把握して、めっき表層の Co 含有量を種々に制御し、初期接着性との関係を調査した。

## 【0018】

その結果、めっき表面から 15 nm の深さまで Co を含有させることが、初期接着性の改善に最も有効であることを新たに見出し、この発明を完成するに至ったのである。すなわち、めっき表面から深さ方向に Co 含有領域を拡げて、その領域の拡大過程の種々の段階において、初期接着性を評価したところ、Co 含有領域を深さ方向に拡げるほど、初期接着性は改善されるが、15 nm をこえる深さにまで Co 含有領域を拡げて、それ以上に初期接着性が改善されることはな

く、その効果が15 nmの深さを境に飽和することが、判明した。

【0019】

一方、めっき表面のみのCo含有量を増加して同様に初期接着性を評価したところ、一定の深さまでCoが拡散されていなければ、初期接着性の改善効果は小さく、実際にコバルト金属塩を減量もしくは無添加とした被覆ゴムとの初期接着性が確保されるレベルにないことも判明した。

そこで、表層領域を15 nmまでとした。上記のように、接着性の改善に影響を与えるのが、このあたりが主な領域だからである。

【0020】

さらに、めっき表面から15 nmの深さまでの表層領域におけるCo含有量について検討したところ、その含有量が0.1アトミック%未満では上記の初期接着性の改善効果に乏しく、一方表層領域のCu含有量をこえると初期接着性の改善効果が飽和するため、0.1アトミック%以上表層領域のCu含有量以下の範囲とすることが好ましい。より好ましくは、0.5～5.0アトミック%の範囲とすることが推奨される。

【0021】

なお、めっき表面から15 nmの深さまでの表層領域に限定してCoを含有させる際、イオン注入を用いると、先に図1に例示したように、Coの含有はめっき表面から深さ方向に漸減する濃度勾配を示すことになる。この場合、上記の表層領域におけるCo含有量とは、後述する通り、X線光電子分光(XPS)法を用いて図3のようなデプスプロファイルを作成し、表層領域全体のCu、Zn、Coの全アトミック量に対するCoアトミック%量を算出して得る。Ni含有量についても同様である。

【0022】

ここで、めっき表面から15 nmの深さまでの表層領域にCoを含有させることによって初期接着性が改善するのは、Coがめっき表面から15 nmの深さまで拡散して初めて、加硫接着時におけるめっき内部のCuの有効な拡散を実現させることができるからである。また、この深さをこえる領域にCoがめっき中に拡散していたとしても、その効果は飽和することが明らかであり、Coの増加に

よるコスト増をまねくことになる。

上記の知見は、C o の場合に限らず、N i の場合も同様であった。

#### 【 0 0 2 3 】

以上、めっき表面から深さ方向にC o を含有させるに当りイオン注入技術を用いたが、ブラスめっきの表層領域にC o またはN i を入れ込む、他の方法を検討したところ、ブラスめっきを施したフィラメントを、例えば水100重量部に対して5～10重量部のコバルト金属塩と適度な界面活性剤とを分散させたコロイドに浸して乾燥させる工程を繰り返した後に、150～250℃の温度で熱処理を施すことによって、C o を15nm深さのめっき内部まで拡散させることができた。その際、コードを液に浸す回数、乾燥回数及び熱拡散回数のいずれか少なくとも1つを制御することによって、表層のコバルト含有量を調整可能である。このようにして製造したフィラメントのめっき深さ方向において、C u、Z n 及びC o の光電子分光分析を用いて元素定量した結果の一例を、C o 含有量について図2に示す。

同様に、スチールコードを製造する際、そのフィラメントの伸線工程において、潤滑剤中に接着促進剤であるC o やN i の金属塩を適量添加し、伸線時の発熱を利用してC o やN i を15nmのめっき内部まで拡散させることも可能である。

#### 【 0 0 2 4 】

次に、めっき表面における、C u 含有量について鋭意検討した。すなわち、めっきの基本組成は、初期接着性に加えて、ゴム加硫後の耐熱及び耐湿接着性などの接着耐久性を考慮する必要がある、接着耐久性の観点から、最表面におけるC u 含有量を45アトミック%以下、好ましくは40アトミック%以下に制限することが好ましい。一方、初期接着性を確保するには一定量以上のC u の含有が必要であり、C u 含有量を15アトミック%以上、好ましくは25アトミック%以上とする。

#### 【 0 0 2 5 】

ちなみに、この発明に従ってめっき基本組成及びC o 含有量を規制した際の、めっき表層領域を含む、めっき深さ方向の各成分の濃度分布の典型例を、図3に

示す。

また、表層領域に含有されるCo及びNiの総量の50アトミック%以上が、酸化物に含まれないCo及び/またはNiであることが好ましい。なぜなら、酸素と結びついた酸化コバルト等は強固な結合のため極めて安定であり、CoないしはCoイオンの金属中での拡散や移動が不可能となる。その結果としてCoとCuとの交換反応や置換反応が進まなくなり、接着促進剤としての役割を果たし得なくなるからである。

#### 【0026】

なお、表層領域に含有される酸化物に含まれないCoまたはNiの定量は、めっき表面をX線光電子分光法にて測定した結果に基づく、例えば図4に示すCoのスペクトル模式図における、酸化物と金属との面積比から両者の存在比から求めることができる。

#### 【0027】

さらに、プラスめっきの平均厚みを0.13~0.30 $\mu\text{m}$ とすることが有利である。すなわち、めっき平均厚みが0.13 $\mu\text{m}$ 未満になると、鉄地が露出する部分が増加し初期接着性が阻害され、0.30 $\mu\text{m}$ を超えると、ゴム物品使用中の熱によって過剰に接着反応が進行し脆弱な接着しか得らなくなるからである。

#### 【0028】

なお、フィラメント直径は0.40mm以下であることが有利である。なぜなら、0.40mmを超えると、使用したゴム物品が曲げ変形下で繰り返し歪を受けたときに、表面歪が大きくなり、座屈を引き起し易くなるからである。

#### 【0029】

また、めっきにおけるCoの定量は、X線光電子分光法を用いて、めっき表面からSiO<sub>2</sub>のエッチングスピード換算で15nm以上の深さまで、Cu、Zn、Co、O及びCの特徴的な光電子をモニターにしてアルゴンエッチングを行いながら、各深さiに存在する元素量を定量し、Cu<sub>i</sub>アトミック%及びCo<sub>i</sub>アトミック%をそれぞれ求め、さらに15nmまでのデプスプロファイル(図3参照)を作成し、その領域でのCu、Zn及びCoの相対面積から表層領域のCoアトミック%を算出した。なお、めっき厚さは、0.25 $\mu\text{m}$ である。

## 【0030】

ここで、 $Cu_i$  アトミック% 及び  $Co_i$  アトミック% は、

$$Cu_i \text{ アトミック \%} = [f_{cu} Cu_{in} / (f_{cu} Cu_{in} + f_{zn} Zn_{in} + f_{co} Co_{in})] \times 100$$

$$Co_i \text{ アトミック \%} = [f_{co} Co_{in} / (f_{cu} Cu_{in} + f_{zn} Zn_{in} + f_{co} Co_{in})] \times 100$$

ただし、 $f_{cu}$ ,  $f_{zn}$ ,  $f_{co}$  は各元素の感度係数であり、 $Cu_{in}$ ,  $Zn_{in}$ ,  $Co_{in}$  は深さ  $i$  の位置での各元素のカウント数で単位は count per second である。

## 【0031】

本発明にかかるスチールコードの製造法は、上記のように、ドライ技術を使用したイオン注入の他に、プラスめっきフィラメントをコバルト金属塩と適度な界面活性剤を分散させたコロイドに浸し、乾燥する工程を繰り返したのち、150～250℃で熱処理することにより、Co をめっき表層領域に拡散することができる。コードをコロイド液に浸す回数、乾燥回数、熱拡散回数により、Co 量を制御できる。Ni に関しても同様である。

なお、本発明のタイヤには、空気その他、窒素等の気体を充填できる。

## 【0032】

## 【実施例】

本発明を具体的に説明する。

表1および表2記載の配合の各ゴム組成物（コーティングゴム）およびこれにスチールコードを埋設したゴムスチールコード複合体を作製し、これらについて、下記の方法でゴム物性および接着力を測定した。

## 【0033】

(1) 貯蔵弾性率  $E'$  および損失係数  $\tan \delta$ 

加硫条件 [160℃×14分] で加硫したゴム組成物について、東洋精機（株）製、スペクトロメータ（動的粘弾性測定試験機）を用い、初期荷重160g、周波数52Hz、歪1%、測定温度25℃で測定した。比較例1を100として指数表示した。数値が大きい程、 $E'$  にあっては加硫ゴムの弾性率が高く良好であることを示し、 $\tan \delta$  にあっては低発熱性であり良好であることを示す。

## 【0034】

(2) 劣化後の破断伸び  $E_b$  の保持率



上記と同様の加硫条件〔160℃×14分〕で加硫したゴム組成物について、劣化前のEBと、劣化条件〔100℃×24時間、空气中〕に放置して劣化させた後のEBを、JIS K6301-1995（3号試験片）に準じて測定し、次式により、該保持率を求めた。

$$\text{保持率} = 100 \times [\text{劣化後Eb}] / [\text{劣化前Eb}]$$

数値が大きい程、耐劣化性が高く良好であることを示す。

【0035】

### （3）3日放置後のブルーム性

上記と同様の加硫条件〔160℃×14分〕で加硫したゴム組成物について、25℃で3日間放置した後、ゴム表面を目視観察し、硫黄のブルームによって生じる白さの少ないものを〔良〕、白くブルームし、作業できない程にタッキネスが低下したものを〔不良〕と判定した。

【0036】

### （4）ゴム-コード接着力

下記のプラスめっきを施された各スチールコード（1×5構造、素線径0.25mm）を12.5mm間隔で平行に並べ、該スチールコードを両側からゴム組成物でコーティングしてサンプルを作製した。これを、加硫条件〔160℃×10分〕で加硫し、これについて、ASTM-D-2229に準拠してスチールコードを引き抜き、引き抜かれたコード表面のうち、ゴムで被覆されている表面積の割合を目視で求めた。数値が大きい程、接着力が大きく、良好であることを示す。

【0037】

【表 1】

(配合単位：重量部)

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	実施例 1	実施例 2	比較例 5
天然ゴム	100	100	100	100	100	100	100
トランスポリブタジエン	—	—	—	—	—	—	5.0
C/B (N330)	60	70	60	60	60	50	60
コバルト塩	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
酸化亜鉛	10	10	10	10	10	10	10
加硫促進剤 (DZ)	1.0	1.0	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0
硫黄	6.0	6.0	8.0	6.0	6.0	6.0	6.0
ビスマレイミド	—	—	—	—	2.0	2.0	6.0
スチールコード	従来品	従来品	従来品	従来品	従来品	従来品	従来品
貯蔵弾性率 $E'$ (指数)	100	121	134	129	140	125	121
損失係数 $\tan \delta$ (指数)	100	125	95	93	98	87	104
劣化後のEB保持 率 (%)	52	53	38	61	55	54	56
3 日放置後のブ ルーム性	良	良	不良	良	良	良	良
ゴムコード接着性 (%)	70	80	95	30	90	90	50

【 0 0 3 8 】

【表 2】

(配合単位：重量部)

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 6
天然ゴム	100	100	100	100
トランスポリブタジエン	5	—	5	—
C / B (N330)	60	60	60	60
コバルト塩	1.0	—	—	—
酸化亜鉛	10	10	10	10
加硫促進剤 (DZ)	1.0	1.0	1.0	1.0
硫黄	6.0	6.0	6.0	6.0
ビスマレイミド	2.0	2.0	2.0	—
スチールコード	従来品	発明品	発明品	発明品
貯蔵弾性率 E' (指数)	153	145	162	92
損失係数 $\tan \delta$ (指数)	92	91	89	93
劣化後のEB保持率 (%)	61	65	68	60
3 日放置後のブルーム性	良	良	良	良
ゴムコード接着性 (%)	80	90	80	50

【0039】

(付記)

コバルト塩：ナフテン酸コバルト

加硫促進剤：N，N' - ジシクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェン  
アミド（大内新興化学工業株式会社製 ノクセラーDZ）

ビスマレイミド：N，N' - （4，4' - ジフェニルメタン）ビスマレイミド

スチールコード [従来品]：従来のプラスめっき（Cu 63 重量%、Zn 37 重量%、めっきの厚み少なくとも 15 nm）を施している。なお、表面の Cu は 15～45 アトミック%である。

スチールコード [発明品]：本発明の組成のプラスめっきを施している。（Cu 63 重量%、表層領域の Co 0.5～5.0 アトミック%、表面の Cu 15～45 アトミック%、めっきの平均厚み 0.13～0.3  $\mu$ m）

老化防止剤：N－（１，３－ジメチル－ブチル）－N’－フェニル－p－フェニレンジアミン（大内新興化学工業株式会社製 ノクラック 6 C）

【 0 0 4 0 】

上表のように、ビスマレイミドを配合したコーティングゴムは、高硬度、低発熱性、耐劣化性、外観性、接着性が揃って比較的高く、トランスポリブタジエンと併用したコーティングゴムは、高硬度、低発熱性、耐劣化性がより良好で、さらに、めっきを改良したスチールコードとの複合体にあっては、接着性が一層向上した。

【 0 0 4 1 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のゴムスチールコード複合体を使用したタイヤは、ゴムの硬さを増加させ、かつ低発熱性、スチールコードとの接着性、耐劣化性を損なうことのない

ゴム組成物を提供し、およびさらに接着性を向上できるスチールコードを提供し、これにより、車両用等の空気入り等のタイヤの耐久性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 イオンプランテーションによってC o をブラスめっき表面に注入した時のめっき表面から内部への深さ方向C o 含有量の分布を示す図である。

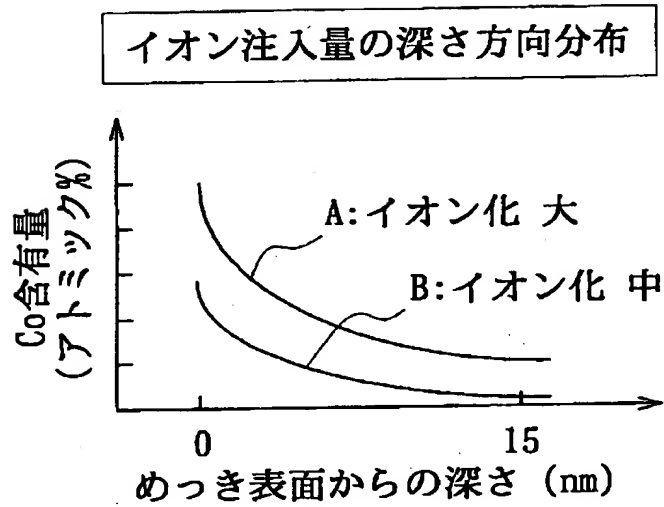
【図 2】 コバルト金属塩を含むコロイドに浸漬、乾燥して2 0 0 ℃でC o をめっき内部に熱拡散させた時のめっき表面から内部への深さ方向C o 含有量の分布を示す図である。

【図 3】 ブラスめっきにおける各成分の深さ方向の濃度分布を示す図である。

【図 4】 ブラスめっき表面のC o の状態をX線光電子分光法で回折したときのスペクトル模式図である。

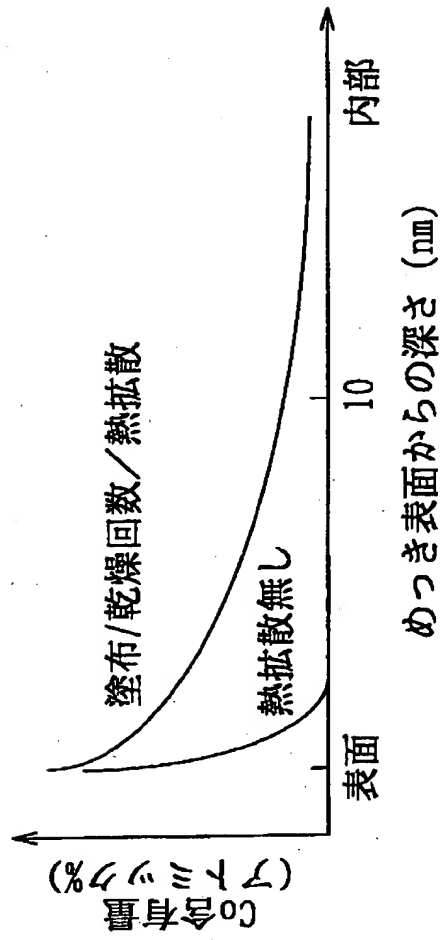
【書類名】 図面

【図 1】

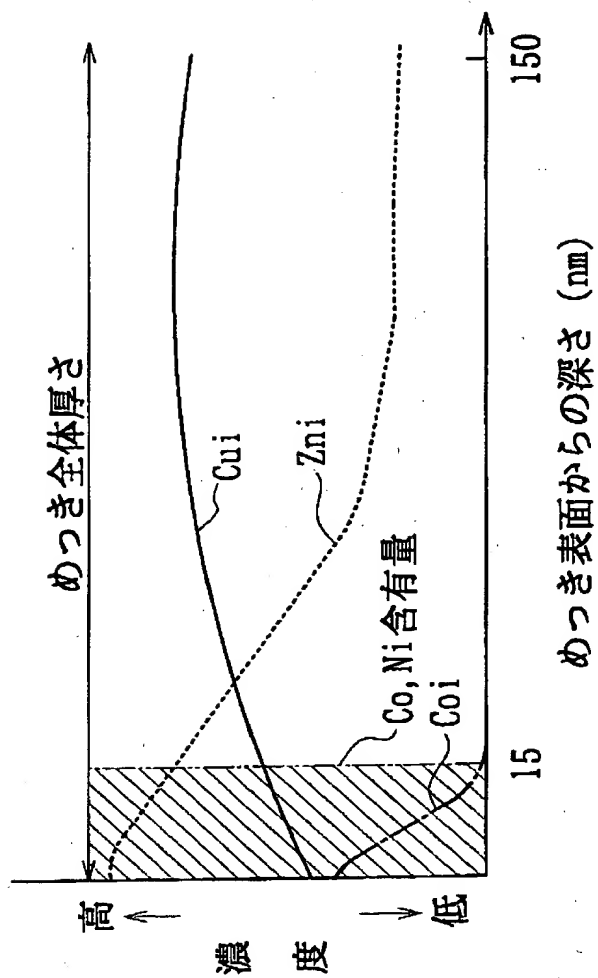


【図 2】

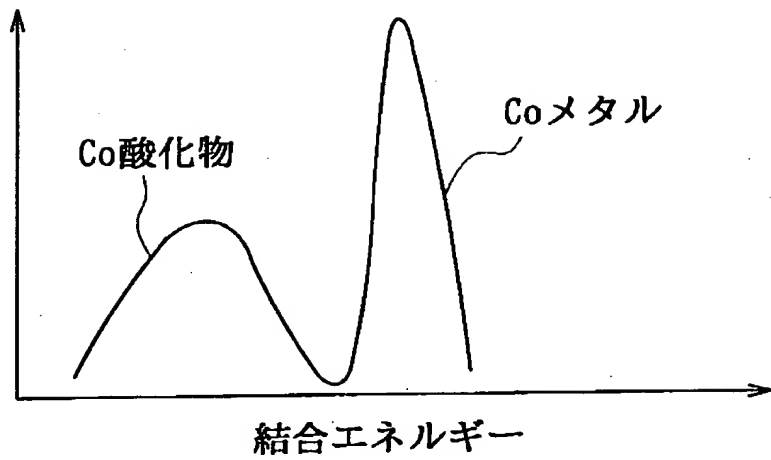
コバルト塩塗布-乾燥-熱処理による  
コバルト元素のめっきへの拡散



【図 3】



【図 4】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 タイヤの耐久性を向上させる。

【解決手段】 ビスマレイミドまたはさらにトランスポリブタジエンを配合したゴム組成物と、特定量のCu、Co、Niを特定の深さ方向の分布でブラسمっき中に含むスチールフィラメントを撚り合わせてなるスチールコードとからなる複合体を使用して、タイヤを構成する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005278]

1. 変更年月日 1990年 8月27日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都中央区京橋1丁目10番1号  
氏 名 株式会社ブリヂストン